

# BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-146868

(43)Date of publication of application : 18.06.1988

(51)Int.Cl. C07D305/08

(21)Application number : 62-167242

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 03.07.1987

(72)Inventor : AISAKA YONOSUKE  
TAKAGI SHOJI  
SAKAI HIROO

(30)Priority

Priority number : 61157701 Priority date : 03.07.1986 Priority country : JP

(54) PURIFICATION OF 2,2,3,3-TETRAFLUOROOXETAN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a raw material of a solvent and straight chain polyether in high purity, by extracting 2,2,3,3- tetrafluorooxetan containing hydrogen fluoride with a halogenated hydrocarbon and extracting and removing hydrogen fluoride without using water.

CONSTITUTION: 2,2,3,3-Tetrafluorooxetan containing hydrogen fluoride is extracted with a halogenated hydrocarbon to extract and remove hydrogen fluoride. Then preferably the extraction mixture from which hydrogen fluoride was extracted and removed by the first purification method is again distilled as the second purification to recover a mixture of the objective compound substantially no containing hydrogen fluoride and halogenated hydrocarbon and provide the aimed compound of high purity. 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane and 1,2-difluorotetra-chloroethane are preferably used used the halogenated hydrocarbon.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ 日本国特許庁 (J P)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報 (A)

昭63-146868

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 305/08

識別記号 庁内整理番号  
7252-4C

⑰ 公開 昭和63年(1988)6月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑱ 発明の名称 2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンの精製方法

⑲ 特 願 昭62-167242

⑳ 出 願 昭62(1987)7月3日

優先権主張 ㉑ 昭61(1986)7月3日 ㉒ 日本(J P) ㉓ 特願 昭61-157701

㉔ 発 明 者 逢 坂 洋 之 助 大阪府茨木市白川1丁目16-5

㉕ 発 明 者 高 木 祥 二 大阪府豊中市旭丘11番2-213

㉖ 発 明 者 酒 井 弘 雄 兵庫県宝塚市仁川団地3-43-406

㉗ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉘ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンの精製方法

2. 特許請求の範囲

1. フッ化水素を含む2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンをハロゲン化炭化水素により抽出して、2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンからフッ化水素を抽出除去することと特徴とする2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンの精製方法。

2. ハロゲン化炭化水素として、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、1, 1, 1-または1, 1, 2-トリフルオロトリクロロエタン、1, 2-ジフルオロテトラクロロエタン、メチルクロロホルム、テトラクロロエチレン、p-クロロトルエン、p-クロロベンゾトリフルオリドもしくは3, 4-ジクロロベンゾトリフルオリドまたはこれらの混合物を用いる特許請求の範囲第1項記載の精製方法。

3. ハロゲン化炭化水素として、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンまたは1, 2-ジフルオロテトラクロロエタンを用いる特許請求の範囲第2項記載の精製方法。

4. ハロゲン化炭化水素として、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンを用いる特許請求の範囲第3項記載の精製方法。

5. フッ化水素を含む2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンをハロゲン化炭化水素により抽出し、抽出混合物を蒸留して微量のフッ化水素を含む2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンとハロゲン化炭化水素との混合物を得、該混合物を再度蒸留してフッ化水素を實質的に含まない2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンとハロゲン化炭化水素との混合物を回収することと特徴とする2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンの精製方法。

6. ハロゲン化炭化水素として、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、1, 1, 1-または1, 1, 2-トリフルオロトリクロロエタン、1,

2-ジフルオロテトラクロロエタン、メチルクロロホルム、テトラクロロエチレン、p-クロロトルエン、p-クロロベンゾトリフルオリドもしくは3,4-ジクロロベンゾトリフルオリドまたはこれらの混合物を用いる特許請求の範囲第5項記載の精製方法。

7. ハロゲン化炭化水素として、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンまたは1,2-ジフルオロテトラクロロエタンを用いる特許請求の範囲第8項記載の精製方法。

8. ハロゲン化炭化水素として、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンを用いる特許請求の範囲第7項記載の精製方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、2,2,3,3-テトラフルオロオキセタン（以下、単にテトラフルオロオキセタンという。）の精製方法に関する。

#### [従来技術]

溶媒や直鎖ポリエーテルの原料として有用であ

製方法でフッ化水素が抽出除去された抽出混合物を蒸留して微量のフッ化水素を含むテトラフルオロオキセタンとハロゲン化炭化水素との混合物を得、該混合物を再度蒸留してフッ化水素を實質的に含まないテトラフルオロオキセタンとハロゲン化炭化水素との混合物を回収することからなる。

フッ化水素中で製造されたテトラフルオロオキセタンを蒸留すると、一般にテトラフルオロオキセタン約70重量%およびフッ化水素約30重量%の共沸物が得られる。この共沸物をハロゲン化炭化水素により抽出すると、少量のフッ化水素を含むテトラフルオロオキセタンとハロゲン化炭化水素との混合物が得られ、この抽出混合物を、第1段の蒸留、次いで第2段の蒸留に付す。

抽出条件は、抽出圧力、温度、ハロゲン化炭化水素の種類およびその循環量、共沸物の供給量などの要因から、後記実施例を参照して容易に決定することができる。また、蒸留精製物の組成も、蒸留圧力、抽出混合物供給量、留出温度、留出速度などの要因から決定することができる。

るテトラフルオロオキセタンは、テトラフルオロエチレンとパラホルムアルデヒドを無水フッ化水素中で反応させることにより工業的に製造することができる。しかし、フッ化水素の沸点が20℃であり、テトラフルオロオキセタンの沸点が28℃であることから、両者を単に蒸留することにより分離することは困難である。そこで、水洗によるフッ化水素の除去が行なわれているが、テトラフルオロオキセタンの中和、乾燥に問題があって工業的には実施できない。

#### [発明の目的]

本発明の目的は、フッ化水素を含むテトラフルオロオキセタンの工業的な精製方法を提供することにある。

#### [発明の構成]

本発明の第1の精製方法は、フッ化水素を含むテトラフルオロオキセタンをハロゲン化炭化水素により抽出することにより、テトラフルオロオキセタンからフッ化水素を抽出除去することからなる。更に、本発明の第2の精製方法は、第1の精

たとえば、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンを抽出溶媒として用いた場合、第1段の蒸留における蒸留圧は大気圧から5 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは大気圧から2 kg/cm<sup>2</sup>Gであり、缶出液温度は40～80℃である。また第2段の蒸留における蒸留圧力は第1段の蒸留と同じでよく、缶出液温度は30～70℃である。

本発明において使用するハロゲン化炭化水素としては、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、1,1,1-または1,1,2-トリフルオロトリクロロエタン、1,2-ジフルオロテトラクロロエタン、メチルクロロホルム、テトラクロロエチレン、p-クロロトルエン、p-クロロベンゾトリフルオリドおよび3,4-ジクロロベンゾトリフルオリドが例示される。就中、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジフルオロテトラクロロエタンが好ましい。

#### [実施例]

以下、ハロゲン化炭化水素として1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンを用い

た実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

テトラフルオロオキセタン 70 重量% およびフッ化水素 30 重量% の共沸物を 20ℓ/hr の速度で供給しながら、以下の条件で、トリクロロトリフルオロエタンを 90ℓ/hr で循環させて抽出する：

圧力： 0.8 kg/cm<sup>2</sup>G

温度： 0～5℃

この抽出により、フッ化水素 0.2～0.5 重量% を含むテトラフルオロオキセタンとトリクロロトリフルオロエタンとの混合物（重量比 1:9）が得られた。

実施例 2

実施例 1 で得られた抽出混合物を第 1 段の蒸留に付す。第 1 段の蒸留の条件は、以下の通りである：

蒸留圧力： 0.8 kg/cm<sup>2</sup>G

抽出混合物供給量： 100ℓ/hr

抽出液温度： 58℃

抽出速度： 97ℓ/hr

【発明の効果】

本発明の精製方法によれば、水を用いることなく、テトラフルオロオキセタンからフッ化水素を連続的に除去することができ、工業的に非常に有利である。

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 保 ほか 2 名

抽出液濃度：

フッ化水素： 200ppm

テトラフルオロオキセタン： 6 重量%

1,1,2-トリクロロ-

1,2,2-トリフルオロエタン：94 重量%

次いで、第 1 段からの抽出液を、次の条件で第 2 段の蒸留に付す：

蒸留圧力： 0.8 kg/cm<sup>2</sup>G

第 1 段の蒸留スチルよりの受入量： 97ℓ/hr

抽出温度： 40℃

抽出速度： 10ℓ/hr

第 2 段の蒸留により、100～500ppm のフッ化水素を含むテトラフルオロオキセタンと 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンの混合物（重量比 85:15）が得られた。

回収されたテトラフルオロオキセタンとトリクロロトリフルオロエタンの共沸物は、トリクロロトリフルオロエタンが溶媒であるので、そのまま他の反応、たとえばテトラフルオロオキセタンの重合反応に用いることができる。

BEST AVAILABLE COPY

(THIS PAGE BLANK (SND))